



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 19 900 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
B 01 D 53/14
B 01 D 53/75
C 01 B 17/04

⑲ Aktenzeichen: 102 19 900.0
⑳ Anmeldetag: 3. 5. 2002
㉑ Offenlegungstag: 20. 11. 2003

DE 102 19 900 A 1

⑦① Anmelder:
Lurgi AG, 60439 Frankfurt, DE

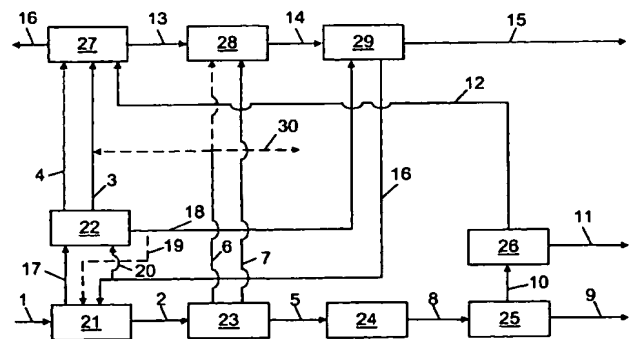
⑦② Erfinder:
Koss, Ulrich, 64289 Darmstadt, DE; Weiss,
Max-Michael, 61440 Oberursel, DE; Tork, Thomas,
60316 Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Reinigung von kohlenwasserstoffhaltigem Gas

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gas, insbesondere von kohlenwasserstoffhaltigem Gas wie z. B. Erdgas, das verunreinigt ist mit Schwefel in der Form von H_2S und Merkaptanen sowie CO_2 . Um ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von kohlenwasserstoffhaltigem Gas zu schaffen, bei dem der Energieaufwand und damit die Kosten für die Erzeugung eines möglichst H_2S -reichen Einsatzgases für die Clausanlage deutlich gesenkt werden kann, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass vor die bei einem Druck des Einsatzgases von 20-80 bar abs betriebene Absorptions- und Regenerationsanlage (23) eine weitere Absorptionsanlage (21) geschaltet wird, die bei dem gleichen Druck von 20-80 bar abs mit einem selektiven Lösungsmittel arbeitet und die das Einsatzgas auf 100-10000 ppmV H_2S grob entschwefelt, wobei aus dieser vorgeschalteten Absorptionsanlage (21) ein mit Schwefelwasserstoff beladener Lösungsmittelstrom (17) abgezogen und einer nachfolgenden Regeneration (22) zugeführt wird, dass aus der vorgeschalteten Absorptionsanlage (21) ein dritter Gasstrom (2) das grobentschwefelte Rohgas der Absorptions- und Regenerationsanlage (23) zugeführt wird und aus dieser Absorptions- und Regenerationsanlage (23) das Wertgas (5) abgezogen wird, welches einer weiteren Verwertung zugeführt wird.



DE 102 19 900 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gas, insbesondere von kohlenwasserstoffhaltigem Gas wie z. B. Erdgas, das verunreinigt ist mit Schwefel in der Form von H_2S und Mercaptan sowie CO_2 .

- 5 [0002] In der Schrift WO 97/26069 wird ein Verfahren zur Reinigung von Kohlendioxid und schwefelhaltigen Gasen beschrieben, bei dem schwefelbehaftete Verunreinigungen in Form von Mercaptanen und H_2S vorliegen. In einer ersten Absorption werden die schwefelbehafteten Verunreinigungen aus dem Gas entfernt, um einen Reingasstrom und einen Sauer gasstrom zu erzeugen, wobei das Sauer gas hydriert wird um einen größeren Anteil an Mercaptanen zu H_2S umzuwandeln. Das hydrierte Sauer gas wird in eine zweite Absorptions-/Regenerationsanlage eingeleitet, in dem das Sauer gas in einen H_2S -reichen ersten Gasstrom separiert wird, der in eine Claus-Anlage eingeleitet wird, und einen zweiten H_2S -armen Gasstrom, welcher zur Nachverbrennung geführt wird. Der Claus-Anlage folgt eine Tailgas-Nachbehandlung, in der das H_2S weiter reduziert wird und ein H_2S -reiches Gas abgezogen wird.

- 10 [0003] Eine weitere unveröffentlichte Anmeldung beschreibt ein Verfahren, um die unerwünschten schwefelhaltigen Stoffe in der Form von H_2S und Mercaptan aus Rohgas zu entfernen. Dabei wird Rohgas in eine Absorptions- und Regenerationskolonne geleitet und dort gewaschen, wobei aus dieser Absorptions- und Regenerationskolonne drei Gasströme abgezogen werden. Ein erster Abgasstrom wird in eine Claus-Anlage geleitet wird, ein zweiter Sauer gasstrom mit niedriger H_2S -Konzentration in eine weitere Absorptionsanlage geleitet und ein dritter Gasstrom, das Wertgas mit den Mercaptanen, wird gekühlt und einer Adsorptionsanlage zugeführt. Aus dieser Adsorptionsanlage wird ein gereinigtes Wertgas abgezogen und ein merkaptanhaltiger Gasstrom einer Wäsche unterzogen wird, der danach der Claus-Anlage zugeführt wird.

- 20 [0004] Nachteilig an diesen Verfahren ist der erhebliche Aufwand, um den H_2S -Gehalt des Abgases der bei hohem Druck arbeitenden ersten Wäsche, die sowohl das im Einsatzgas enthaltene H_2S aber auch das gesamte CO_2 entfernt, so anzuheben, dass eine problemlose und ökonomisch sinnvolle Schwefelerzeugung in der Claus-Anlage möglich ist. Es ist eine zweite Absorptionsanlage notwendig, deren Betrieb zur Wiederaufbereitung des eingesetzten Lösungsmittels sehr viel Energie verbraucht. Der Betrieb dieser Absorptionsanlage und insbesondere die Abstimmung mit den anderen Anlagenkomponenten ist sehr aufwendig und kompliziert.

- 25 [0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von kohlenwasserstoffhaltigem Gas zu schaffen, bei dem der Energieaufwand und damit die Kosten für die Erzeugung eines möglichst H_2S -reichen Einsatzgases für die Clausanlage deutlich gesenkt werden kann.

- 30 [0006] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass vor die bei einem Druck des Einsatzgases von 20–80 bar abs. betriebene Absorptions- und Regenerationsanlage eine weitere Absorptionsanlage geschaltet wird, die bei dem gleichen Druck von 20–80 bar abs. mit einem selektiven Lösungsmittel arbeitet und die das Einsatzgas auf 100–10 000 ppmV H_2S grob entschwefelt, wobei aus dieser vorgeschalteten Absorptionsanlage ein mit Schwefelwasserstoff beladener Lösungsmittelstrom abgezogen und einer nachfolgenden Regeneration zugeführt wird, dass aus der vorgeschalteten Absorptionsanlage ein dritter Gasstrom, das grobentschwefelte Rohgas der Absorptions- und Regenerationsanlage zugeführt wird, und aus dieser Absorptions- und Regenerationsanlage das Wertgas abgezogen wird, welches einer weiteren Verwertung zugeführt wird.

- 35 [0007] Aufgrund der groben Vorentschwefelung durch die vorgeschaltete Absorptionsanlage besteht der erste kleine Gasstrom, der aus der Regenerationsanlage in die Clausanlage geleitet wird, aus bis zu 95 Vol.-% Kohlenwasserstoff und aus bis zu 30 Vol.-% Kohlendioxid. Der zweite Gasstrom, der von der Regenerationsanlage in die Claus-Anlage geleitet wird, besteht aus 20 bis 90 Vol.-% Schwefelwasserstoff, maximal 80 Vol.-% Kohlendioxid und geringen Anteilen Mercaptan.

- 40 [0008] Dadurch, dass aus der vorgeschalteten Absorptionskolonne ein hoch mit H_2S beladener Lösungsmittelstrom abgezogen und der Regenerationsanlage zugeführt wird, ist der Lösungsmittelstrom je nach Anlagenkonfiguration um 30–60% kleiner ist als nach dem Stand der Technik. Damit ist der Energieverbrauch für die Regeneration ebenfalls um 30–60% kleiner.

- 45 [0009] Das grobentschwefelte Rohgas wird als zweiter Gasstrom aus der vorgeschalteten Absorptionskolonne abgezogen, und einer zweiten Wäsche, bestehend aus Absorption und Regeneration, zugeführt. Da in dieser zweiten Wäsche neben dem CO_2 nur noch eine sehr geringe Menge H_2S ausgewaschen werden muss, ist die benötigte Menge Lösungsmittel auch hier deutlich geringer als beim Stand der Technik, nämlich 20–70% geringer in Abhängigkeit vom H_2S/CO_2 -Verhältnis, so dass auch hier 45% weniger Regenerationsenergie benötigt wird.

- 50 [0010] Als bevorzugtes Lösungsmittel der vorgeschalteten Absorptionsanlage wird typischerweise Methyl-Diethanolamin (MDEA) verwendet.

- [0011] Die vorgeschaltete, selektive Absorptionsanlage wird derartig gestaltet, dass neben einer möglichst großen Menge H_2S eine möglichst kleine Menge CO_2 absorbiert wird. Bekannt ist bei dem Lösungsmittel MDEA die CO_2 -Absorption durch die Absorptionsgeschwindigkeit begrenzt, so dass sie minimiert werden kann, indem man das Einsatzgas nur kurzzeitig mit dem Lösungsmittel MDEA in Kontakt bringt. Die für die H_2S -Absorption notwendige Kontaktzeit sinkt mit steigendem Druck des Einsatzgases und liegt z. B. bei 50 bar abs. im Bereich bis zu 20 Sekunden.

- 60 [0012] Als Produkt fällt ein Gas an, das arm an H_2S (typischerweise 100–10 000 ppmV) ist, aber noch ein Grossteil des im Einsatzgas enthaltenen CO_2 enthält. Sowohl das CO_2 als auch die restliche kleine Menge an H_2S werden dann in der nachfolgenden Hochdruckwäsche vollständig aus dem Wertgas entfernt und als Abgas zusammen mit einem Teil des im Einsatzgas enthaltenen Mercaptans abgeführt. Der Schwefelrückgewinnungsgrad der Gesamtanlage wird dadurch erhöht, dass dieses Abgas in die Hydrierung der Tailgasanlage geleitet wird, um Schwefelkomponenten in H_2S umzuwandeln, und danach in die Absorptionsanlage der Tailgasanlage geleitet wird.

- 65 [0013] Da der für das Wertgas geforderte niedrige H_2S -Gehalt erst nach dieser zweiten Hochdruckwäsche erreicht werden muss, kann in der vorgeschalteten Absorptionsanlage Lösungsmittel zum Einsatz kommen, das von der Tailgaswäsche der Clausanlage kommt und schon H_2S und CO_2 enthält. Die Gesamtmenge der in einer Regeneration wiederaufzuarbeitenden MDEA-Lösung wird somit minimiert. Alternativ dazu kann auch unbeladenes Lösungsmittel eingesetzt

werden. Die durch geeignete Gestaltung der Absorptionsanlage erreichbaren H_2S Konzentrationen im Abgas aus der Regeneration, das der Clausanlage zugeführt wird, sind höher als diejenigen, die nach dem Stand der Technik erzielbar sind, so dass die Clausanlage entsprechend kleiner ausgeführt werden kann.

[0014] Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung beispielhaft erläutert.

[0015] Rohgas wird über Leitung (1) in eine erste Absorptionskolonne (21) geleitet, in der der Grossteil des enthaltenen H_2S ausgewaschen wird. Als Lösungsmittel wird der Absorptionskolonne (21) ein Lösungsmittelstrom (16) zugeführt, der in einer nachfolgenden Tailgasabsorptionsanlage (29) mit H_2S und CO_2 vorbeladen wurde.

[0016] Aus der Absorptionskolonne (21) wird ein hoch mit H_2S beladener Lösungsmittelstrom (17) abgezogen und einer Regenerationsanlage (22) zugeführt. Aus der Regenerationsanlage (22) wird ein erster kleiner Gasstrom (3) direkt der Clausanlage (27) zugeführt. Dieser Abgasstrom (3) besteht hauptsächlich aus bis zu 95 Vol.-% Kohlenwasserstoff und bis zu 30 Vol.-% aus CO_2 mit geringen Mengen an Mercaptan (bis zu 0,3 Vol.-%) und H_2S (bis zu 5 Vol.-%).

[0017] Ein zweiter größerer Gasstrom (4), der zu 20–90 Vol.-% H_2S , zu 10–80 Vol.-% CO_2 und bis zu 3000 ppmV Mercaptan enthält, wird ebenfalls direkt der Clausanlage (27) zugeführt. Als weiterer Strom wird ein unbeladener Lösungsmittelstrom (18) abgezogen, der zur Tailgasabsorptionsanlage (29) geleitet wird. Sollte die in der ersten Absorptionskolonne (21) benötigte Lösungsmittelmenge größer sein als die in der Tailgasabsorptionsanlage (29) eingesetzte, dann ist es auch möglich, dass über Leitung (19) direkt unbeladenes Lösungsmittel aus der Regenerationsanlage (22) in die Absorptionskolonne (21) geleitet wird. Sollte die in der ersten Absorptionskolonne (21) benötigte Lösungsmittelmenge geringer sein als die in der Tailgasabsorptionsanlage (29) eingesetzte, dann ist es auch möglich, dass über Leitung (20) direkt vorbeladenes Lösungsmittel aus der Tailgasabsorptionsanlage (29) in die Regenerationsanlage (22) geleitet wird.

[0018] Aus der Absorptionskolonne (21) wird ein zweiter Gasstrom (2), das grobentschwefelte Rohgas abgezogen, und einer zweiten Wäsche (23), bestehend aus Absorption und Regeneration, zugeführt. Das grobentschwefelte Rohgas (2) enthält noch einen Grossteil des im Rohgas enthaltenen Mercaptans, 100–10 000 ppmV H_2S und 50–95% des im Rohgas enthaltenen CO_2 . Aus dieser zweiten Wäsche (23) wird ein erster Gasstrom (6) abgezogen, der in einer der anderen Teilanlagen (z. B. Clausanlage (27) oder Hydrierung (8) oder beispielsweise in einer nicht dargestellten Abgasnachverbrennung) als Brenngas genutzt oder über Leitung (30) nach außen abgegeben werden kann. Dieser Gasstrom (6) besteht hauptsächlich aus bis zu 80 Vol.-% Kohlenwasserstoff und bis zu 20 Vol.-% aus CO_2 mit geringen Mengen an Mercaptan (bis zu 0,3 Vol.-%) und H_2S (bis zu 5000 ppmV). Als zweiter Gasstrom (5) wird aus der zweiten Wäsche (23) über Leitung (5) das Wertgas mit dem größten Teil des Mercaptans abgezogen und dann z. B. gekühlt (24) und zur Entfernung des Mercaptans über Leitung (8) einer Adsorption (25) zugeführt. Ein dritter Gasstrom aus der Absorptionsanlage (23), der bis zu 99,8 Vol.-% CO_2 , bis zu 10 Vol.-% H_2S und 0,2 Vol.-% Mercaptan enthält, wird über Leitung (7) einer Hydrierung (28) zugeführt.

[0019] Bei der Claus-Anlage (27) handelt es sich um eine an sich bekannte Anlage, die aus einem Verbrennungssofen sowie mehreren katalytischen Reaktoren zur Durchführung der Reaktion besteht. Der anfallende flüssige Schwefel wird über Leitung (16) abgezogen und einer weiteren Verwertung zugeführt. In der Claus-Anlage (27) fällt immer ein sogenanntes Clausrestgas an, das neben nicht kondensiertem Elementarschwefel nicht umgesetztes Schwefeldioxid und H_2S enthält. Dieses Restgas wird über Leitung (13) abgezogen und wird einer Nachbehandlung unterzogen, um den Schwefelrückgewinnungsgrad zu erhöhen. Das Claus-Restgas wird über Leitung (13) einer Hydrier-Anlage (28) zugeführt, die auch mit dem Gas über Leitung (7) aus der zweiten Wäsche (23) versorgt wird. In der Hydrierung (28) wird Mercaptan und SO_2 zu H_2S umgewandelt und über Leitung (14) einer Absorptionsanlage (29) zugeführt. Aus der Absorptionsanlage (29) wird ein mit H_2S und CO_2 beladenes Lösungsmittel über Leitung (16) in die erste Absorptionskolonne (21) zur weiteren Absorption von H_2S gegeben, bevor es in der Regenerationsanlage (22) wie vorne beschrieben wiederaufgearbeitet und das gesamte enthaltene H_2S der Clausanlage (27) zugeführt wird. Damit wird ein hoher Schwefelrückgewinnungsgrad erreicht.

[0020] Das verbleibende Gas enthält nur noch sehr wenig (bis zu 2000 ppmV) H_2S und wird über Leitung (15) aus der Absorptionsanlage (29) abgezogen und beispielsweise einer Verbrennung zugeführt.

Beispiel

[0021] Die folgende Tabelle zeigt eine Analyse der Gasströme und der flüssigen Prozess-Ströme in den einzelnen Leitungen.

DE 102 19 900 A 1

Leitung Nr.:	1				2				3			
	Rohgas				Grobentschwefeltes Rohgas				Erster Entspannungsgasstrom zur Clausanlage			
Phase	gas				gas				gas			
Komponenten	Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %	Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %	Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %
CO2	21680	967,3		2,59	18645	831,85		2,25	5,24	0,23		0,98
N2	29102	1298,4		3,48	29093	1298,0		3,51	9,03	0,40		1,68
CH4	705460	31474,1		84,26	704982	31453		85,00	461,87	20,61		86,18
C2H6	45661	2037,1		5,45	45629	2035,7		5,50	29,41	1,31		5,49
C3H8	18593	829,5		2,22	18575	828,7		2,24	17,17	0,77		3,20
i-C4	2981	133,0		0,36	2981	133,0		0,36	0,57	0,03		0,11
n-C4	4333	193,3		0,52	4331	193,2		0,52	1,89	0,08		0,35
i-C5	1203	53,7		0,14	1203	53,7		0,15	0,21	0,01		0,04
n-C5	1040	46,4		0,12	1040	46,4		0,13	0,21	0,01		0,04
C6 cut	751	33,5		0,09	751	33,5		0,09	0,25	0,01		0,05
C7 cut	379	16,9		0,05	379	16,9		0,05	0,03	0,00		0,01
C8	140	6,2		0,02	140	6,2		0,02	0,01	0,00		0,00
C9	93	4,1		0,01	93	4,1		0,01	0,05	0,00		0,01
H2S	5851	261,03		0,699	401,4	17,91	484	0,05	5,41	0,24		1,01
COS	2,5	0,11	3	0,0003	1,7	0,07	2	0,0002	0,01	0,00	20	0,00
CH3SH	21,8	0,97	26	0,0026	19,9	0,89	24	0,0024	0,13	0,01	250	0,03
C2H5SH	117,2	5,23	140	0,0140	99,5	4,44	120	0,0120	0,63	0,03	1170	0,12
C3H7SH	47,7	2,13	57	0,0057	46,4	2,07	56	0,0056	0,29	0,01	540	0,05
C4H9SH	5,0	0,22	6	0,0006	5,0	0,22	6	0,0006	0,05	0,00	90	0,01
CS2												
SO2												
SX												
CO												
H2												
O2												
H2O		saturated!			1019	45,48		0,12	3,49	0,16		0,65
Flow	Nm³/h	837240		100,00	829433			100,00	536			100,00
Flow	kg/h	723091			709163				449			
Flow	Kgmole/h	37353			37005				24			
Flow	MMSCFD	750,00			743,01				0,480			
Mole Wt.	Kg/Kg mole	19,36			19,16				18,77			
Temp.	°C	10			42				29			
Pressure	bar (abs)	68,0			67,8				6,0			
Density	Kg/m³											
Vap.Frac	-	1,0			1,0				1,0			

DE 102 19 900 A 1

Leitung Nr.:		4				5				6			
Prozess Strom		H2S reiches Abgas zur Clausanlage				Wertgas zur Gaskühlung				Zweiter Entspannungsgasstrom			
Phase		gas				gas				gas			
Komponenten		Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %	Nm³/h	KgMole/h	Ppm V	Vol %	Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %
CO2		5625,8	250,99		46,01	41	1,81	50	0,005	72,63	3,24		18,59
N2						29087	1297,72		3,59	5,47	0,24		1,40
CH4		17,12	0,76		0,14	704689	31439,68		86,94	266,08	11,87		68,10
C2H6		2,45	0,11		0,02	45600	2034,46		5,63	24,22	1,08		6,20
C3H8		1,22	0,05		0,01	18564	828,25		2,29	8,60	0,38		2,20
i-C4						2979	132,92		0,37	1,56	0,07		0,40
n-C4						4329	193,13		0,53	2,03	0,09		0,52
i-C5						1202	53,64		0,15	0,59	0,03		0,15
n-C5						1039	46,36		0,13	0,51	0,02		0,13
C6 cut						750	33,48		0,09	0,39	0,02		0,10
C7 cut						379	16,91		0,05	0,16	0,01		0,04
C8						140	6,23		0,02	0,08	0,00		0,02
C9						93	4,14		0,01	0,04	0,00		0,01
H2S		6174,5	275,47		50,50	2,5	0,11	3	0,000	0,39	0,02		0,10
COS		0,8	0,04	69	0,01	0,4	0,019	1	0,00	0,01	0,00	20	0,00
CH3SH		1,7	0,08	141	0,01	16,5	0,738	20	0,00	0,11	0,00	280	0,03
C2H5SH		17,1	0,76	1395	0,14	82,6	3,686	102	0,01	0,59	0,03	1500	0,15
C3H7SH		1,0	0,04	81	0,01	44,6	1,990	55	0,01	0,21	0,01	540	0,05
C4H9SH		0,0	0,00	0	0,00	4,7	0,212	6	0,00	0,02	0,00	60	0,01
CS2													
SO2													
SX													
CO													
H2													
O2													
H2O		385	17,18		3,15	1528	68,17		0,19	7,05	0,31		1,80
Flow Nm³/h		12227			100,0	810572			100,0	391			100,0
Flow kg/h		20818				672080				414			
Flow kgmole/h		545				36164				17			
Flow: MMSCFD		10,953				726,111				0,350			
Mole Wt. kg/kg mole		38,16				18,58				23,74			
Temp. °C		35				50				47			
Pressure bar (abs)		1,8				66,8				6,0			
Density kg/m³													
Vap. Frac		1,0				1,0				1,0			

DE 102 19 900 A 1

Leitung Nr.:	7				8				9			
	CO2 reiches Abgas zur Hydrierung				gekühltes Wertgas zur Molsiebanlage				Sweet Gas			
Phase	gas				gas				gas			
Komponenten	Nm³/h	kgMole/h	ppmV	Vol %	Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %	Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %
CO2	18532	826,80		90,78	41	1,81		0,005	41	1,81	50	0,005
N2					29087	1297,72		3,59	29073	1297,07		3,60
CH4	26,54	1,18		0,13	704689	31439,68		87,1	704337	31423,96		87,12
C2H6	4,08	0,18		0,02	45600	2034,46		5,64	45578	2033,44		5,64
C3H8	2,04	0,09		0,01	18564	828,25		2,29	18550	827,63		2,29
i-C4					2979	132,92		0,37	2978	132,85		0,37
n-C4					4329	193,13		0,53	4327	193,03		0,54
i-C5					1202	53,64		0,15	1202	53,61		0,15
n-C5					1039	46,36		0,13	1039	46,34		0,13
C6 cut					750	33,48		0,09	749	33,42		0,09
C7 cut					379	16,91		0,05	377	16,82		0,05
C8					140	6,23		0,02	138	6,16		0,02
C9					93	4,14		0,01	89	3,95		0,01
H2S	398,6	17,78	19525	1,95	2	0,11	3	0,00	2,5	0,110	3	0,00
COS	1,22	0,05	60	0,01	0	0,02	1	0,00	0,4	0,019	1	0,00
CH3SH	3,27	0,15	160	0,02	17	0,74	20	0,002	0,2	0,011	0,3	0,00
C2H5SH	16,33	0,73	800	0,08	83	3,69	102	0,01	1,4	0,063	1,7	0,0002
C3H7SH	1,63	0,07	80	0,01	45	1,99	55	0,006	0,7	0,030	0,8	0,0001
C4H9SH	0,20	0,01	10	0,00	5	0,21	6	0,001	0,1	0,004	0,1	0,000
CS2												
SO2												
SX												
CO												
H2												
O2												
H2O	1428	63,71		7,00	144	6,43		0,02	1	0,04	1,0	0,0001
Flow	Nm³/h	20414		100,0	809188			100,0	808481			100,0
Flow	kg/h	38232			670968				670035			
Flow	kgmole/h	911			36102				36070			
Flow	MMSCFD	18,287			725				724,237			
Mole Wt.	kg/kg mole	41,98			19				18,58			
Temp.	°C	50			10				25			
Pressure	bar (abs)	1,8			66,5				65,2			
Density	kg/m³											
Vap. Frac.	-	1,0			1				1,0			

DE 102 19 900 A 1

Leitung Nr.:		10				11				12			
Prozess Strom		Merkaptanhaltiger Gasstrom				Fuel Gas zur Anlagengrenze				Angereichertes Merkaptangas zur Clausanlage			
Phase		gas				gas				gas			
Komponenten		Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %	Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %	Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %
CO2													
N2		7814,5	348,65		29,27	7812,2	348,54		29,55	2,3	0,10		0,80
CH4		18552,3	827,71		69,49	18447	822,99		69,78	105,7	4,72		36,13
C2H6		22,8	1,02		0,09	22,3	1,00		0,08	0,5	0,02		0,16
C3H8		13,9	0,62		0,05	11,9	0,53		0,05	2,0	0,09		0,68
i-C4		1,5	0,07		0,01	1,0	0,05		0,00	0,4	0,02		0,15
n-C4		2,2	0,10		0,01	1,8	0,08		0,01	0,4	0,02		0,12
i-C5		0,6	0,03		0,00	0,3	0,01		0,00	0,3	0,02		0,12
n-C5		0,5	0,02		0,00	0,2	0,01		0,00	0,3	0,01		0,10
C6 cut		1,3	0,06		0,00					1,3	0,06		0,44
C7 cut		2,1	0,09		0,01					2,1	0,09		0,71
C8		1,7	0,08		0,01					1,7	0,08		0,60
C9		4,3	0,19		0,02					4,3	0,19		1,47
H2S													
COS													
CH3SH		16,3	0,73	610	0,061	0,2	0,009	8	0,001	16,1	0,72		5,49
C2H5SH		81,2	3,62	3042	0,304	0,3	0,014	12	0,001	80,9	3,61		27,64
C3H7SH		43,9	1,96	1645	0,165	0,9	0,040	34	0,003	43,0	1,92		14,70
C4H9SH		4,7	0,21	174	0,017	0,7	0,029	25	0,003	4,0	0,18		1,36
CS2													
SO2													
SX													
CO													
H2													
O2													
H2O		135	6,02		0,51	135	6,04		0,51	27	1,22		9,31
Flow Nm³/h		26699			100,00	26434			100,00	293			100,00
Flow kg/h		23698				23142				578			
Flow Kgmole/h		1191				1179				13			
Flow MMSCFD		23,917				23,679				0,262			
Mole Wt. kg/kg mole		19,89				19,62				44,27			
Temp. °C		50				50				57			
Pressure bar (abs)		24,9				24,6				1,9			
Density kg/m³													
Vap. Frac		1,0				1				1,0			

DE 102 19 900 A 1

Leitung Nr.:	13				14				15			
	Clausrestgas zur Hydrierung				Hydriertes Clausrestgas zur Tailgasabsorption				Abgas zur Nachverbrennung			
Phase	gas				gas				gas			
Komponenten	Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %	Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %	Nm³/h	kgMole/h	ppm V	Vol %
CO2	6026	268,84		17,61	25958	1158,10		42,82	23362	1042,29		43,23
N2	17220	768,27		50,31	21420	955,65		35,34	21420	955,65		39,64
CH4					40,9	1,83		0,07	41	1,83		0,08
C2H6					18,2	0,81		0,03	18	0,81		0,03
C3H8					3,5	0,16		0,01	4	0,16		0,01
i-C4												
n-C4												
i-C5												
n-C5												
C6 cut												
C7 cut												
C8												
C9												
H2S	137	6,09		0,40	757,7	33,81		1,25	27,02	1,21	500	0,05
COS	60	2,67		0,17	3,8	0,17		0,01	3,76	0,17	70	0,01
CH3SH					0,97	0,04		0,00	0,97	0,04		0,00
C2H5SH					5,15	0,23		0,01	5,15	0,23	95	0,01
C3H7SH					0,42	0,02		0,00	0,42	0,02	8	0,00
C4H9SH												
CS2	7	0,33		0,02								
SO2	71	3,16		0,21								
SX	14	0,61		0,04								
CO	634	28,30		1,85	99,72	4,45		0,16	99,72	4,45		0,18
H2	372	16,61		1,09	1156,1	51,58		1,91	1156,1	51,58		2,14
O2												
H2O	9686	432,15		28,30	11154	497,62		18,40	7898	352,35		14,62
Flow	Nm³/h	34227		100,00	60618			100,00	54035			100,00
Flow	kg/h	42578			88170				79345			
Flow	kgmole/h	1527			2704				2411			
Flow	MMSCFD	31			54,301				48,405			
Mole Wt.	kg/kg mole	27,88			32,60				32,91			
Temp.	°C	165			175				55			
Pressure	bar (abs)	1,3			1,2				1,1			
Density	kg/m³											
Vap. Frac.	-	1,0			1,0				1,0			

Leitung Nr.:	17			18			19		
Prozess Strom	Beladene MDEA			Regenerierte MDEA			Vorbeladene MDEA		
Phase	flüssig			flüssig			flüssig		
Komponenten	kg/h	kgmole/h	Wt. %	kg/h	kgmole/h	Wt. %	kg/h	kgmole/h	Wt. %
CO ₂	11177,6	253,98	2,62	121,1	2,8	0,03	5217,9	118,6	1,26
N ₂	11,3	0,40	0,00						
CH ₄	342,8	21,37	0,08						
C ₂ H ₆	42,7	1,42	0,01						
C ₃ H ₈	36,2	0,82	0,01						
i-C ₄	1,5	0,03	0,00						
n-C ₄	4,9	0,08	0,00						
i-C ₅	0,7	0,01	0,00						
n-C ₅	0,7	0,01	0,00						
C ₆ cut	0,9	0,01	0,00						
C ₇ cut	0,1	0,00	0,00						
C ₈	0,0	0,00	0,00						
C ₉	0,3	0,00	0,00						
H ₂ S	9490,2	278,47	2,23	93,8	2,8	0,02	1204,8	35,4	0,29
CO ₂	2,3	0,04	0,00						
CH ₃ SH	4,0	0,08	0,00						
C ₂ H ₅ SH	49,0	0,79	0,01						
C ₃ H ₇ SH	4,3	0,06	0,00						
C ₄ H ₉ SH	0,2	0,00	0,00						
CS ₂									
SO ₂									
SX									
CO									
H ₂									
O ₂									
MDEA	121440	1019	28,51	121440	1019	29,98	121440	1019	29,3
H ₂ O	283340	15727	66,52	283360	15728	69,96	286616	15909	69,15
Flow	m ³ /h	416,4	100,0	400,2	100,0	409,6	100,0	409,6	100,0
Flow	kg/h	425950		405015		414479		414479	
Flow	kgmole/h	17304		16753		17082		17082	
Flow	MMSCFD	-		-		-		-	
Molar M.	kg/kgmole	47,9		48,4		48,0		48,0	
T	°C	32,0		50,0		40,0		40,0	
P (abs.)	bar (abs.)	68,0		8,0		9,0		9,0	
Density	kg/m ³	1023		1012		1012		1012	
Vap. Frac.	-	0,0		0,0		0,0		0,0	

[0022] Entsprechend den in der Tabelle dargestellten Werten wird Rohgas über Leitung (1) in eine erste Absorptionskolonne (21) geleitet, in der das enthaltene H₂S bis auf einen Restgehalt von 484 ppmV ausgewaschen wird. Hierfür ist die in der Tailgasabsorptionsanlage (29) mit H₂S und CO₂ vorbeladene Lösungsmittelstrom (16) ausreichend, so dass für die Wäsche in der Absorptionskolonne (21) kein Mehrbedarf an Lösungsmittel gegenüber der in der Tailgasanlage (29) benötigten Menge entsteht. Das grobentschwefelte Rohgas (2) enthält neben dem Restgehalt H₂S noch einen Grossteil (84%) des im Rohgas enthaltenen CO₂ und auch einen Grossteil des im Rohgas enthaltenen Mercaptans.

[0023] Aus der Absorptionskolonne (21) wird ein hoch mit H₂S beladener Lösungsmittelstrom (17) abgezogen und einer Regenerationsanlage (22) zugeführt. Da der Lösungsmittelstrom um 47% kleiner ist als nach dem unveröffentlichten Stand der Technik beschriebenen Beispiel, ist der Energieverbrauch für die Regeneration ebenfalls um 47% kleiner.

[0024] Aus der Regenerationsanlage (22) wird ein erster kleiner Gasstrom (3), der zu 95 Vol.-% aus Kohlenwasserstoff und zu 1 Vol.-% aus CO₂ mit ca. 1 Vol.-% Schwefel und Mercaptan besteht, direkt der Clausanlage (27) zugeführt.

[0025] Ein zweiter, größerer Gasstrom (4), der zu 50,5 Vol.-% aus H₂S, und zu 46 Vol.-% CO₂ besteht, wird ebenfalls direkt der Clausanlage (27) zugeführt.

[0026] Das grobentschwefelte Rohgas wird als zweiter Gasstrom (2) aus der Absorptionskolonne (21) abgezogen, und einer zweiten Wäsche (23), bestehend aus Absorption und Regeneration, zugeführt. Da in dieser zweiten Wäsche (23) neben dem CO₂ nur noch eine sehr geringe Menge H₂S ausgewaschen werden muss, ist die benötigte Menge Lösungsmittel auch hier deutlich geringer als im Zahlenbeispiel in dem unveröffentlichten Stand der Technik, nämlich 45% geringer, so dass auch hier 45% weniger Regenerationsenergie benötigt wird. Aus dieser zweiten Wäsche wird ein erster Gasstrom (6) abgezogen, der zu 77 Vol.-% aus Kohlenwasserstoff und zu 18,6 Vol.-% aus CO₂ besteht, und der in der Clausanlage (27) als Brenngas genutzt wird. Ein zweiter Gasstrom aus der Absorptionsanlage (23), der 90,8 Vol.-% CO₂, 1,95 Vol.-% H₂S und 0,1 Vol.-% Mercaptan enthält, wird über Leitung (7) einer Hydrierung (28) zugeführt. Als dritter Gasstrom (5) wird aus der zweiten Wäsche (23) das Wertgas mit dem grössten Teil des Mercaptans abgezogen, gekühlt

(24) und über Leitung (8) einer Adsorption (25) zugeführt. Der merkaptanhaltige Gasstrom (10) wird einer physikalischen Wäsche (26) unterzogen, aus der über Leitung (11) das koadsorbierte Wertgas als Fuel-Gas zurückgewonnen wird, und über Leitung (12) das hoch konzentrierte Merkaptangas der Claus-Anlage (27) zugeführt wird. Der Merkaptanstrom wird in der Regeneration des Purisol-Lösungsmittels gewonnen. Die Menge ist zwar klein, aber mit einer sehr hohen Merkaptan-Konzentration von 49 Vol.-%. In der Claus-Anlage (27) wird das Merkaptan vollständig verbrannt. Das daraus entstehende SO₂ wird mit dem H₂S aus dem Sauer gas der Leitung (4) zu Schwefel umgesetzt. Der anfallende flüssige Schwefel wird über Leitung (16) abgezogen und einer weiteren Verwertung zugeführt.

[0027] Das Restgas der Claus-Anlage besteht hauptsächlich aus den Bestandteilen CO₂, N₂ und H₂O und wird über Leitung (15) abgezogen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von kohlenwasserstoffhaltigem Gas, bei dem in eine Claus-Anlage (27) ein erster kleiner Gasstrom (3) eingeleitet wird, der im wesentlichen aus Kohlenwasserstoff und aus Kohlendioxid besteht, sowie ein zweiter größerer Gasstrom (4) eingeleitet wird, der im wesentlichen aus Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und geringen Anteilen Merkaptan besteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor die bei einem Druck des Einsatzgases von 20–80 bar abs betriebene Absorptions- und Regenerationsanlage (23) eine weitere Absorptionsanlage (21) geschaltet wird, die bei dem gleichen Druck von 20–80 bar abs mit einem selektiven Lösungsmittel arbeitet und die das Einsatzgas auf 100–10 000 ppmV H₂S grob entschwefelt, wobei aus dieser vorgeschalteten Absorptionsanlage (21) ein mit Schwefelwasserstoff beladener Lösungsmittelstrom (17) abgezogen und einer nachfolgenden Regeneration (22) zugeführt wird, dass aus der vorgeschalteten Absorptionsanlage (21) ein dritter Gasstrom (2), das grob-entschwefelte Rohgas der Absorptions- und Regenerationsanlage (23) zugeführt wird, und aus dieser Absorptions- und Regenerationsanlage (23) das Wertgas (5) abgezogen wird, welches einer weiteren Verwertung zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Gasstrom (4), der von der Regeneration (22) in die Claus-Anlage (27) geleitet wird, aus 20 bis 90 Vol.-% Schwefelwasserstoff, maximal 80 Vol.-% Kohlendioxid und geringen Anteilen Merkaptan besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass der erste kleine Gasstrom (3), der von der Regeneration (22) in die Clausanlage (27) geleitet wird, aus bis zu 95 Vol.-% Kohlenwasserstoff und aus bis zu 30 Vol.-% Kohlendioxid besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Regenerationsanlage (22) ein unbeladener Strom (18) an Lösungsmittel der Tailgasabsorptionsanlage (29) zugeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Tailgasabsorptionsanlage (29) ein mit Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid beladener Lösungsmittelstrom (16) der vorgeschalteten Absorptionsanlage (21) zugeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Absorptions- und Regenerationsanlage (23) ein erster kohlenwasserstoffhaltiger Gasstrom (6) ganz oder teilweise der Hydrieranlage (28) zugeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Absorptions- und Regenerationsanlage (23) ein zweiter kohlendioxidhaltiger Gasstrom (7) der Hydrieranlage (28) zugeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Absorptions- und Regenerationsanlage (23) der erste kohlenwasserstoffhaltige Gasstrom (6) ganz oder teilweise in die Claus-Anlage (27) geleitet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel der vorgeschalteten Absorptionsanlage (21) Methyl-Diethanolamin (MDEA) verwendet wird.